

PTO 03-4147

Japanese Kokai Patent Application  
No. Hei 3[1991]-285271

BATTERIES

Chiaki Iwakura et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. JULY 2003  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 3[1991]-285271

Int. Cl <sup>5</sup> :	H 01 M	10/40
Sequence No. for Office Use:	8939-4K	
Filing No.:	Hei 2[1990]-74442	
Filing Date:	March 23, 1990	
Publication Date:	December 16, 1991	
No. of Claims:	6 (Total of 6 pages)	
Examination Request:	Not filed	

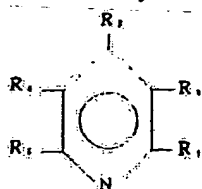
BATTERIES

[Denchi]

Inventors :	Chiaki Iwakura et al.
Applicant:	Sanyo Electric Co., Ltd.

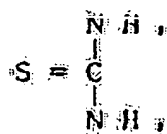
Claims

1. The batteries are composed of negative electrodes with lithium or lithium-containing alloys as active substances, positive electrodes with molybdenum dioxide, vanadium pentoxide, niobium oxide, selenide, manganese dioxide, cobalt dioxide, or compounds of these substances and lithium as active substances, and electrolytic solutions; and pyridine or its derivatives which can be represented by the general formula



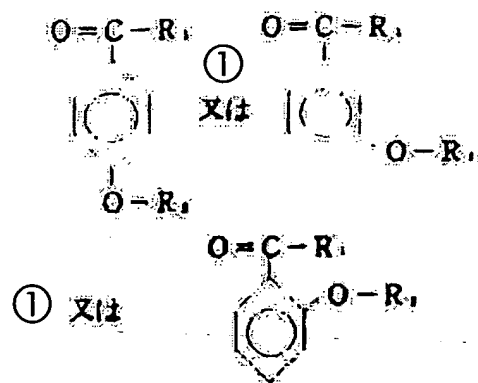
(wherein R<sub>1-5</sub> is hydrogen or alkyl group)  
are added to the above-mentioned electrolytic solutions.

2. The batteries are composed of negative electrodes with lithium or lithium-containing alloys as active substances, positive electrodes with molybdenum dioxide, vanadium pentoxide, niobium oxide, selenide, manganese dioxide, cobalt dioxide, or compounds of these substances and lithium as active substances, and electrolytic solutions, and thiourea



is added to the above-mentioned electrolytic solutions.

3. The batteries are composed of negative electrodes with lithium or lithium-containing alloys as active substances, positive electrodes with molybdenum dioxide, vanadium pentoxide, niobium oxide, selenide, manganese dioxide, cobalt dioxide, or compounds of these substances and lithium as active substances, and electrolytic solutions; and additives which can be represented by the general formula



Key: 1 Or

(wherein  $\text{R}_{1,2}$  is hydrogen or alkyl group)

are added to the above-mentioned electrolytic solutions.

4. The batteries described in Claim 1, 2, or 3, characterized in that the amount of additives to be added is 0.01 vol% or greater.

5. Batteries described in Claim 1, 2, or 3, characterized in that the amount of additives to be added is 0.1-20 vol%.

6. Batteries described in Claim 1, 2, 3, 4, or 5, characterized in that the negative electrodes are formed by at least one type of material selected from the group consisting of lithium, lithium alloys and lithium-carbon compounds.

### Detailed explanation of the invention

#### (A) Industrial application field

The present invention pertains to nonaqueous electrolytic solution-containing secondary batteries with negative electrodes made of lithium or lithium alloys as active substances, positive electrodes made of molybdenum trioxide, vanadium pentoxide, titanium, niobium oxide, selenium compounds, manganese dioxide, cobalt dioxide, or compounds composed of these substances and lithium as active substances, and nonaqueous electrolytic solutions made of at least one solvent.

#### (B) Prior art

In the above-mentioned batteries, the lithium which is dissolved and ionized at the time of discharge is in the form of lithium metal at the time of charging, and electrodeposited on the surface of the negative electrode; the electrodeposited lithium is in very small particles with very large surface areas, therefore its activity is high and it reacts with the solvent which constitutes the nonaqueous electrolytic solution and thus decomposes the solvent, breaking down the nonaqueous electrolytic solution. Because of this the charging-discharging cycle characteristics become poor, which is a drawback.

At the time of charging, the lithium is deposited to form dendrite-shaped deposits which reach the positive electrode, allowing an internal short circuit to occur. Thus the characteristics of the batteries deteriorate, which is a problem.

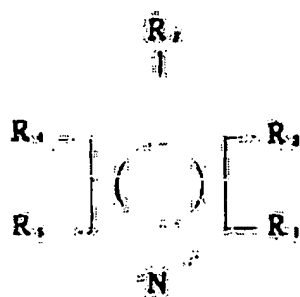
As methods for solving the problem, the addition of crown ether to the electrolytic solutions (Japanese Kokoku Patent No. Sho 58[1983]-12992) and the addition of phenol derivatives to the electrolytic solutions (Japanese Kokoku Patent No. Sho 56[1981]-22112) have been proposed, however, neither were able to be put to practical use.

#### (C) Problems to be solved by the invention

The problems to be solved by the present invention are to add additives which have not been used so far to the electrolytic solutions for improving the charging efficiency of lithium negative electrodes, thereby improving the cycle characteristics of the batteries.

#### (D) Means to solve the problems

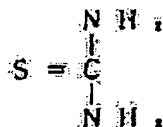
The first invention is batteries which are composed of negative electrodes with lithium or lithium-containing alloys as active substances, positive electrodes with molybdenum dioxide, vanadium pentoxide, niobium oxide, selenide, manganese dioxide, cobalt dioxide, or compounds of these substances and lithium as active substances, and electrolytic solutions, and pyridine or its derivatives which can be represented by the general formula



(wherein  $R_{1-5}$  is hydrogen or alkyl group)

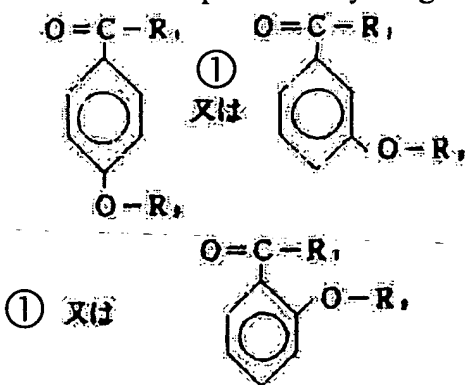
added to the above-mentioned electrolytic solutions.

The second invention is batteries which are composed of negative electrodes with lithium or lithium-containing alloys as active substances, positive electrodes with molybdenum dioxide, vanadium pentoxide, niobium oxide, selenide, manganese dioxide, cobalt dioxide, or compounds of these substances and lithium as active substances, and electrolytic solutions, and thiourea



added to the above-mentioned electrolytic solutions.

The third invention is batteries which are composed of negative electrodes with lithium or lithium-containing alloys as active substances, positive electrodes with molybdenum dioxide, vanadium pentoxide, niobium oxide, selenide, manganese dioxide, cobalt dioxide, or compounds of these substances and lithium as active substances, and electrolytic solutions, and additives which can be represented by the general formula



Key: 1 Or

(wherein  $R_{1-2}$  is hydrogen or alkyl group)

added to the above-mentioned electrolytic solutions.

The fourth invention is batteries to which the amount of additives to be added is 0.01 vol% or greater.

The fifth invention is batteries to which the amount of additives to be added is 0.1-20 vol%.

The sixth invention is batteries in which the negative electrodes are prepared using at least one type of material selected from the group consisting of lithium, lithium alloys and lithium-carbon compounds.

#### (E) Function

As in the above-mentioned constitution, when additives such as pyridine, pyridine derivatives, thiourea, anisaldehyde, etc. are added to the electrolytic solutions, lithium ions easily form a solvate (complex of solvent molecules around ions), therefore when lithium is deposited at the time of charging, the additives also are taken in so the electrodeposition conditions change, the formation of dendrites is suppressed thus the charging-discharging efficiency is improved.

The reaction with the solvent and the solute of the electrolytic solution of electrodeposited lithium is relaxed, and the formation of nonconductive films is suppressed so that the cycle characteristics of the batteries are improved.

#### (F) Application examples

In the following, the present invention will be explained in detail using application examples and figures.

Figure 1 shows the drawing of a battery in which (1) and (2) are stainless steel positive and negative electrodes, respectively, the two electrodes are separated by an insulating packing (3) made of polypropylene; (4) is a negative electrode made of rolled plate of lithium and is press-adhered to the negative electrode current collector (5) which is fixed to the inner bottom side of the negative electrode container (2), (6) is a positive electrode which is formed by mixing an active substance composed of a sinter of lithium and manganese dioxide, acetylene black as an electric conductor, and fluoropolymer as a binder at the weight ratio of 80:10:10, then the mixture is molded inside the positive electrode-fixing ring (7) and is press-adhered to a positive electrode current collector (8) fixed at the inner surface of the positive electrode container (1), and (9) is a separator made of a polypropylene nonwoven fabric and the separator is impregnated with the electrolytic solution to be described later.

### Operation Example 1

Batteries A-1 to A-9 were prepared by dissolving  $\text{LiClO}_4$  in propylene carbonate to give an electrolytic solution containing 1 mol/L  $\text{LiClO}_4$ , then 0 vol% to 20 vol% pyridine were added to the electrolytic solutions.

The discharge of these batteries was carried out at 2 mA until the battery voltage was 2.0 V and the charging was carried out at 2 mA until the battery voltage was 3.5 V, and the point when it reached 1/2 of the initial discharge capacity was regarded as the cycle life.

In Table 1, the relationship between the concentration of the additive and the cycle characteristics is shown.

Table 1

① 電池番号	② ピリジン濃度 vol%	③ サイクル寿命
A-1	0	3.2
A-2	0.01	4.1
A-3	0.1	5.5
A-4	0.5	8.8
A-5	1.0	12.5
A-6	3.0	15.3
A-7	5.0	12.6
A-8	10	10.3
A-9	20	8.5

Key: 1 Battery No.  
2 Pyridine concentration, vol%  
3 Cycle life

From Table 1, it is clear that the addition of a suitable amount (0.01-20 vol%) of pyridine to the electrolytic solutions favorably affects the cycle life of the batteries.

Also, the amount of pyridine to be added is preferably 0.1-20 vol%, and it is clear that 1.0-5.0 vol% gives the longest cycle life.

### Operation Example 2

$\text{LiAsF}_6$  was dissolved in a (1:1 volume ratio) mixture of ethylene carbonate and dimethoxyethane solvents to prepare a 1 mol/L  $\text{LiAsF}_6$  electrolytic solution to which 0 vol% to 20 vol% dimethylpyridine was added. Then batteries B-1 to B-9 were prepared using the thus prepared electrolytic solutions.

Table 2 shows the relationship between the concentration of the additive and the charging-discharging cycle characteristics. The charging-discharging process was set up as in Operation Example 1.

Table 2

① 電池番号	② ジメチルピリジン濃度 vol%	③ サイクル寿命
B-1	0	7.2
B-2	0.01	9.3
B-3	0.1	12.7
B-4	0.5	18.3
B-5	1.0	22.7
B-6	3.0	26.8
B-7	5.0	25.3
B-8	10	20.6
B-9	20	16.2

Key: 1 Battery No.  
2 Dimethylpyridine concentration, vol%  
3 Cycle life

From Table 2, it is clear that the addition of a suitable amount (0.01-20 vol%) of dimethylpyridine to the electrolytic solutions favorably affects the cycle life of the batteries.

Also, the amount of dimethylpyridine to be added is preferably 0.1-20 vol%, and it is clear that 1.0-5.0 vol% gives the longest cycle life.

### Operation Example 3

LiPF<sub>6</sub> was dissolved in a (1:1 volume ratio) mixture of butylene carbonate and 2-methyltetrahydrofuran solvents to prepare 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> electrolytic solutions to which 0 vol% to 20 vol% thiourea was added. Then batteries C-1 to C-9 were prepared using the electrolytic solutions.

Table-3 shows the relationship between the concentration of the additive and the charging-discharging cycle characteristics. The charging-discharging process was set up as in Operation Example 1.



Table 3

① 電池番号	② チオ尿素濃度 vol%	③ サイクル寿命
C-1	0	66
C-2	0.01	83
C-3	0.1	105
C-4	0.5	151
C-5	1.0	193
C-6	3.0	206
C-7	5.0	184
C-8	10	146
C-9	20	117

Key: 1 Battery No.  
 2 Thiourea concentration, vol%  
 3 Cycle life

From Table 3, it is clear that the addition of a suitable amount (0.01-20 vol%) of thiourea to the electrolytic solutions favorably affects the cycle life of the batteries.

Also, the amount of thiourea to be added is preferably 0.1-20 vol%, and it is clear that 1.0-5.0 vol% gives the longest cycle life.

#### Operation Example 4

LiAsF<sub>6</sub> was dissolved in a (1:1 volume ratio) mixture of 4-methyl-1,3-dioxirane and dimethoxyethane solvents to prepare 1 mol/L LiAsF<sub>6</sub> electrolytic solutions to which 0 vol% to 20 vol% p-anisaldehyde was added. Then batteries D-1 to D-9 were prepared using the electrolytic solutions.

Table 4 shows the relationship between the concentration of the additive and the charging-discharging cycle characteristics. The charging-discharging process was set up as in Operation Example 1.

Table 4

① 電池番号	② anisaldehyde concentration vol%	③ サイクル寿命
D-1	0	101
D-2	0.01	163
D-3	0.1	213
D-4	0.5	276
D-5	1.0	336
D-6	3.0	343
D-7	5.0	291
D-8	10	253
D-9	20	230

Key: 1 Battery No.  
 2 Anisaldehyde concentration, vol%  
 3 Cycle life

From Table 4, it is clear that the addition of a suitable amount (0.01-20 vol%) of anisaldehyde to the electrolytic solutions favorably affects the cycle life of the batteries.

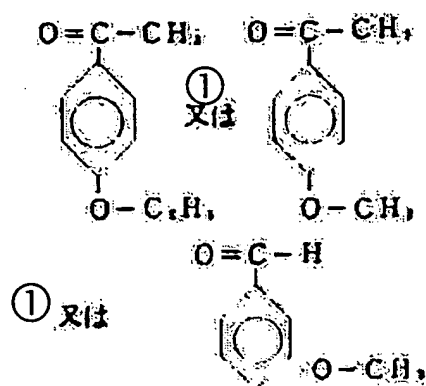
Also, the amount of anisaldehyde to be added is preferably 0.1-20 vol%, and it is clear that 1.0-5.0 vol% gives the longest cycle life.

In the above-mentioned Operation Example 2, dimethylpyridine was used as a derivative of pyridine, however, it is not limited to dimethylpyridine, thus the same effect can be obtained when other pyridine derivatives such as trimethylpyridine, methylpyridine, ethylpyridine, diethylpyridine, methylethylpyridine, dimethylethylpyridine, etc. are used.

In the above-mentioned Operation Example 4, p-anisaldehyde was used.



However, in addition to this,



Key: 1 Or

is also effective.

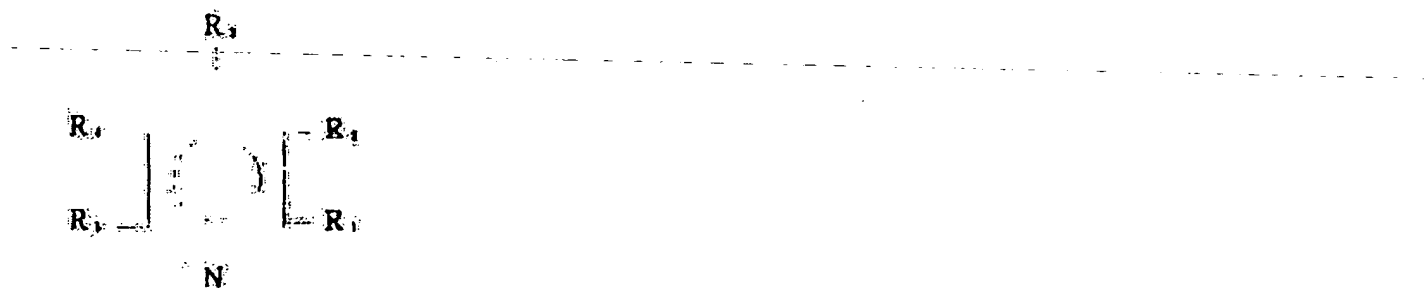
Furthermore in the above-mentioned operation examples, the use of propylene carbonate, ethylene carbonate, 2-methyltetrahydrofuran, 4-methyl-1,3-dioxirane, and dimethoxyethane as the solvents for the electrolytic solutions was shown and the use of  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , and  $\text{LiPF}_6$  as the electrolytes was shown, however, they are not limited to these compounds.

That is, in addition to the above-mentioned solvents, solvents such as 1,3-dioxirane, 2-methyl-1,3-dioxirane, tetrahydrofuran, sulfolane, 3-methylsulfolane, dimethyl sulfoxide, vinylene carbonate, diethoxyethane, methyl orthoformate, etc. can be used. Also, in addition to the above-mentioned electrolytes,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , etc. can be used.

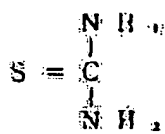
The flat battery shown in Figure 1 was used in one application example of the present invention, however, it is needless to say that it can be applied to square-shaped batteries and cylinder-shaped batteries.

#### (G) Effect of the invention

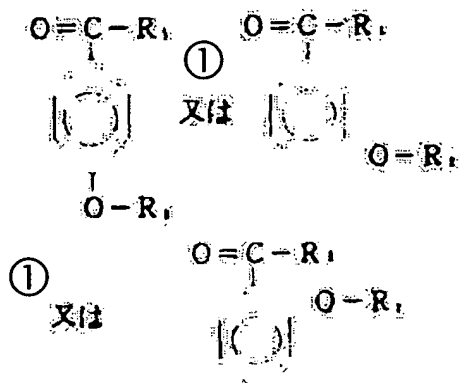
As explained above, in the present invention, by adding additives such as pyridine, pyridine derivatives which can be represented by general formula



thiourea which can be represented by the formula



or anisaldehydes which can be represented by general formula



Key: 1 Or

the charging-discharging characteristics of batteries can be improved remarkably.

It is believed that the reasons are that at the time of electrodeposition of lithium, these additives are taken in and affect the surface morphology of the lithium electrode, improving the charging-discharging efficiency and relaxing the solvents which are used for preparing the electrolytic solutions and the reactivity of the solutes and lithium.

As mentioned above, according to the present invention it becomes possible to manufacture batteries with very long charging-discharging cycle lives, thus batteries with a very high industrial value can be manufactured.

#### Brief description of the figures

Figure 1 shows a semicross-sectional view of the battery of the present invention and Figures 2-5 show the relationship between the amount of various additives and charging-discharging cycle characteristics, respectively.

- (1)-----Positive electrode container
- (2)-----Negative electrode container
- (3)-----Insulating packing
- (4)-----Negative electrode
- (6)-----Positive electrode
- (9) -----Separator

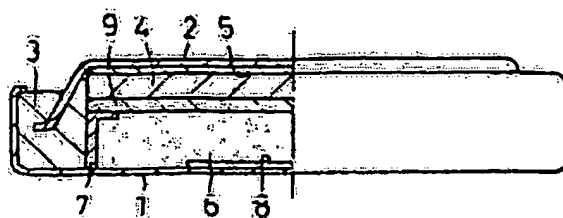


Figure 1

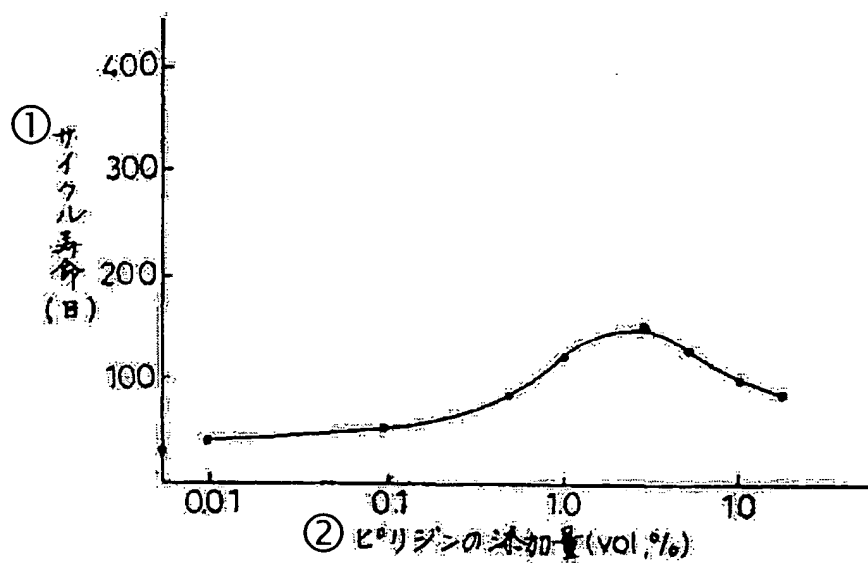


Figure 2

Key: 1 Cycle life (days)  
2 Amount of pyridine added (vol %).

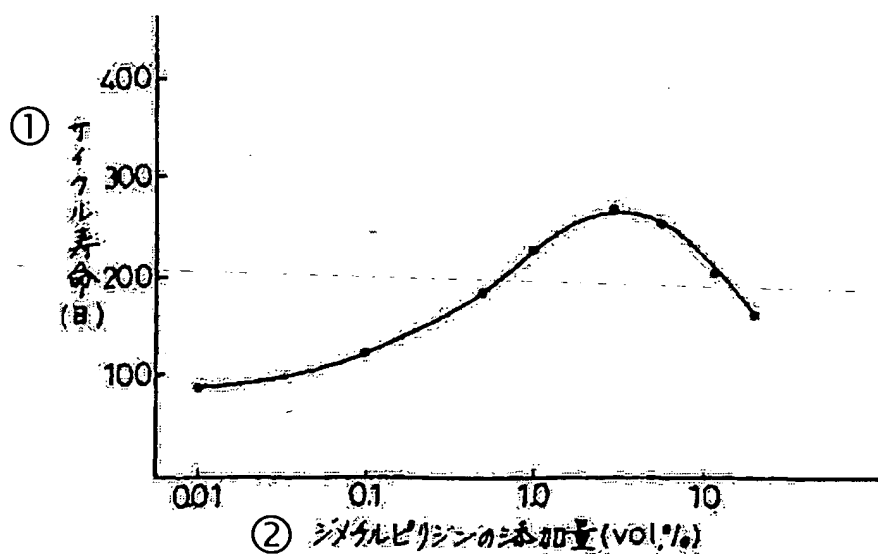


Figure 3

Key: 1 Cycle life (days)  
2 Amount of dimethylpyridine added (vol%).

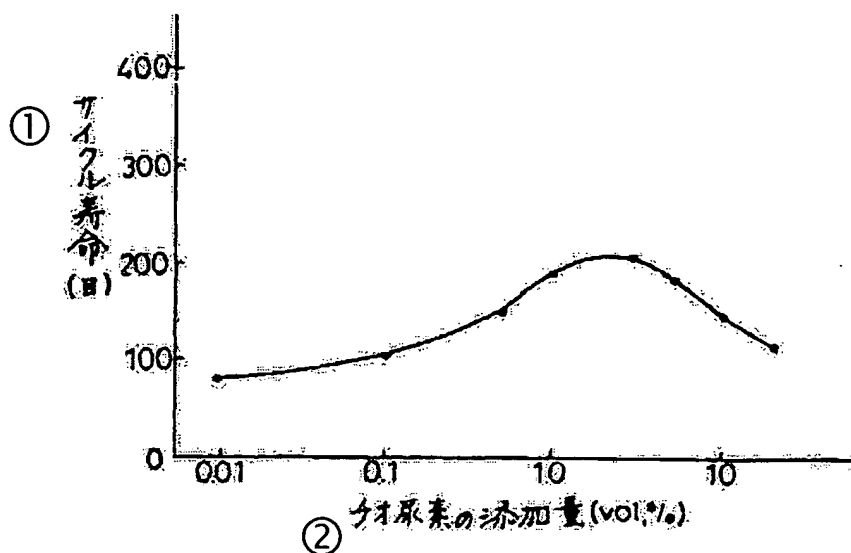


Figure 4

Key: 1 Cycle life (days)  
2 Amount of thiourea added (vol%).

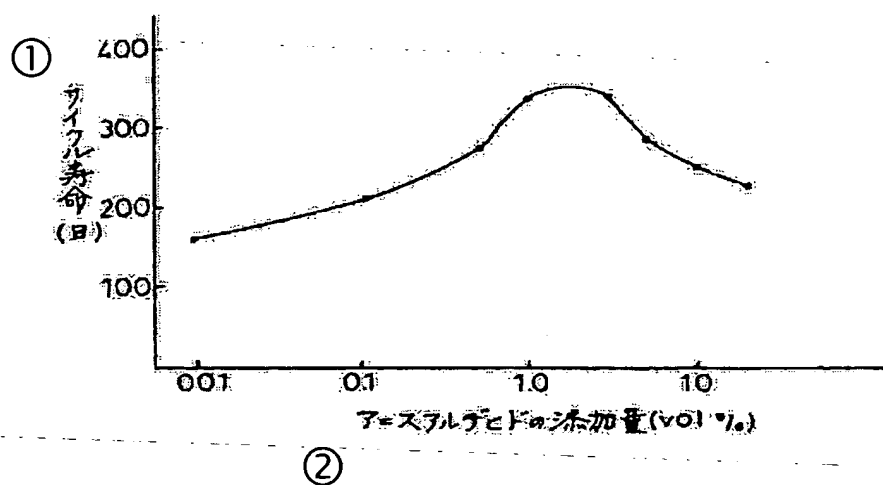


Figure 5

Key: 1 Cycle life (days)  
2 Amount of anisaldehyde added (vol%).

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-285271

⑮ Int.Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

8939-4K

④ 公開 平成3年(1991)12月16日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電池

⑰ 特 願 平2-74442

⑱ 出 願 平2(1990)3月23日

⑲ 発 明 者 岩 倉 千 秋 大阪府吹田市山田西2丁目9番 A1-612号  
 ⑲ 発 明 者 福 本 幸 男 大阪府大阪狭山市大野台5丁目13番4号  
 ⑲ 発 明 者 古 川 修 弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 中 根 育 朗 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑰ 出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
 ⑰ 代 理 人 弁 理 士 西 野 卓 嗣 外2名

PTO 2003-4147

S.T.I.C. Translations Branch

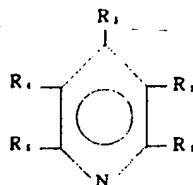
明 細 書

## 1. 発明の名称

電池

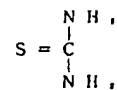
## 2. 特許請求の範囲

(1) リチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン酸化物、又は二酸化マンガン、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とから成り、前記電解液中に



(R<sub>1</sub>-R<sub>5</sub>は水素、又はアルキル基)で表されるピリジン、或るいはピリジンの誘導体を添加してなる電池。

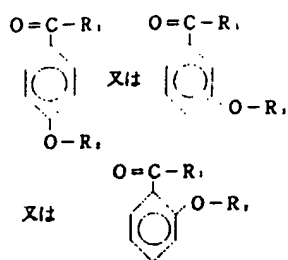
(2) リチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン酸化物、又は二酸化マンガン、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中にチオ尿素



を添加してなる電池。

(3) リチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン酸化物、又は二酸化マンガン、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中に一般式

以下空白



( $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は水素またはアルキル基)で表される添加剤を添加してなる電池。

(4) 上記添加剤の添加量が0.01vol%以上であることを特徴とする請求項(1)又は(2)又は(3)記載の電池。

(5) 上記添加剤の添加量が0.1vol%以上20vol%以下であることを特徴とする請求項(1)又は(2)又は(3)記載の電池。

(6) 上記負極は、リチウム、リチウム合金、リチウム-炭素化合物より選択される少なくとも1種類の材料によって形成されることを特徴とする請求項(1)又は(2)又は(3)又は(4)又は(5)記載の電池。

性が劣化するという問題点があった。

これを解決する方法として電解液中にクラウンエーテルを添加する技術(特公昭58-12992号公報)や、フェノール誘導体を添加する技術(特公昭56-22112号公報)が提案されているが、いずれも実用化には至っていない。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

本発明が解決しようとする課題は電解液中に今まで使われていなかった添加剤を用いて負極であるリチウムの充電効率を向上させ、電池のサイクル特性を改善することである。

(ニ) 課題を解決するための手段

第1の発明はリチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガ、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中に一般式

### 3. 発明の詳細な説明

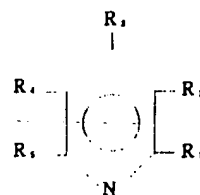
#### (イ) 産業上の利用分野

本発明は、リチウム又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、チタン、或るいはニオブの酸化物、セレン化物、二酸化マンガ、二酸化コバルト、或るいはそれらとリチウムとの化合物などを活性物質とする正極と、少なくとも一つの溶媒とからなる非水電解液とを備えた非水電解液二次電池に関するものである。

#### (ロ) 従来の技術

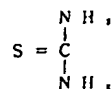
上記の電池は放電時にイオンとなって溶出したリチウムが充電時に金属リチウムとして負極表面に電析するのであるが、この電析リチウムは表面積の大なる微粒子状であるため活性度が高く、そのため非水電解液を構成する溶媒と反応して溶媒を分解し非水電解液を劣化させるに至り充放電サイクル特性が悪いという欠点があった。

又、充電時にリチウムがデンドライド状に析出し、これが正極に達し、内部短絡が生じ、電池特



( $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は水素、又はアルキル基)で表されるピリジン、或るいはピリジンの誘導体を添加してなる電池である。

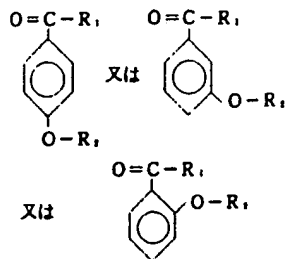
第2の発明はリチウム、又はリチウムを含む合金を活性物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガ、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活性物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中にチオ尿素



を添加してなる電池である。



第3の発明はリチウム、又はリチウムを含む合金を活物質とする負極と、二酸化モリブデン、又は五酸化バナジウム、又はニオブの酸化物、又はセレン化物、又は二酸化マンガ、又は二酸化コバルト、或るいはこれらの物質とリチウムとの化合物を活物質とする正極と、電解液とより成り、前記電解液中に一般式



( $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は水素またはアルキル基)で表される添加剤を添加してなる電池である。

第4の発明は上記添加剤の添加量が0.01vol%以上であることを特徴とする電池である。

第5の発明は上記添加剤の添加量が0.1vol%以上20vol%以下であることを特徴とする電池である。

テンレス製の正、負極缶であって、ポリプロピレンよりなる絶縁パッキング(3)により隔離されている。

(4)はリチウム圧延板よりなる負極であって、前記負極缶(2)の内底面に固着せる負極集電体(5)に圧着されている。

(6)は正極であって二酸化マンガとリチウムとの焼成体よりなる活物質に導電剤としてのアセチレンブラック、及び結着剤としてのフッ素樹脂粉末を重量比で80:10:10の割合で混合した合剤を正極固定用リング(7)内に成形してなり、正極缶(1)の内定面に固着した正極集電体(8)に圧接されている。

(9)はポリプロピレン不織布よりなるセパレータであって、このセパレータに後述の電解液が含浸されている。

#### 【作製例1】

電解液溶媒として、 $\text{LiClO}_4$ を1mol/lとなるように溶解したプロピレンカーボネート中にビリジンを、0vol%から20vol%まで添加したものを

第6の発明は上記負極は、リチウム、リチウム合金、リチウム-炭素化合物より選択される少なくとも1種類の材料によって形成されることを特徴とする電池である。

#### (ホ)作用

上記構成の如く、ビリジン、或るいはビリジンの誘導体や、チオ尿素、アニスアルデヒド等の添加剤を電解液中に添加すると、リチウムイオンが容易に溶媒和(イオンの周りに溶媒分子がくっつく状態)し、このため充電時にリチウムが析出する際にこれらの添加剤も取り込まれ、電析状態が変化し、デンドライトの生成が抑制され、充放電効率を向上させる。

又、電析リチウムの電解液溶媒や、電解液溶質との反応も緩和し、非導電性被膜の形成を抑制し、電池のサイクル特性が向上する。

#### (ヘ)実施例

以下本発明を実施例について図面に基づき詳細に説明する。

第1図は電池の判断面図を示し、(1)(2)はス

いて電池A-1~A-9を作製した。

これら電池を、放電は2mAで電池電圧が2.0Vとなるまで行い、充電は2mAで電池電圧が3.5Vとなるまで行い、初期の放電容量の1/2に達した時点をサイクル寿命とした。

表1にこれら電池について添加剤の濃度と、サイクル特性との関係を示す。

<表-1>

電池番号	ビリジン濃度 vol%	サイクル寿命
A-1	0	3.2
A-2	0.01	4.1
A-3	0.1	5.5
A-4	0.5	8.8
A-5	1.0	12.5
A-6	3.0	15.3
A-7	5.0	12.6
A-8	10	10.3
A-9	20	8.5

上記の表-1から電解液中に濃度(0.01-20vol%)のビリジンを添加することは電池のサイクル寿命に好影響を与えることが分かる。

又、ピリジンの添加量は、0.1-20vol%が望ましく、更に、1.0-5.0vol%のときに最もサイクル寿命が長いことが明らかである。

〔作製例2〕

電解液として、 $\text{LiAsF}_6$ が1mol/lとなるように溶解して作製したエチレンカーボネートと、ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒を用い、この溶媒にシメチルピリジンを0vol%から20vol%まで添加した電解液を用いてB-1～B-9の電池を作製した。

表-2にこれら電池についての添加剤の濃度と充放電サイクル特性との関係を示す。尚、ここでの充放電のプロセスは前述の作製例1と同様に設定した。

<表-2>

以下空白

まで添加した電解液を用いてC-1～C-9の電池を作製した。

表-3にこれら電池についての添加剤の濃度と充放電サイクル特性との関係を示す。尚、ここでの充放電のプロセスも前述の作製例1と同様に設定した。

<表-3>

電池番号	チオ尿素濃度vol%	サイクル寿命
C-1	0	66
C-2	0.01	83
C-3	0.1	105
C-4	0.5	151
C-5	1.0	193
C-6	3.0	206
C-7	5.0	184
C-8	10	146
C-9	20	117

上記の表-3から電解液中に適度(0.01-20vol%)のチオ尿素を添加することは電池のサイクル寿命に好影響を与えることが分かる。

又、チオ尿素の添加量は、0.1-20vol%が望まし

電池番号	シメチルピリジン濃度vol%	サイクル寿命
B-1	0	72
B-2	0.01	93
B-3	0.1	127
B-4	0.5	183
B-5	1.0	227
B-6	3.0	268
B-7	5.0	253
B-8	10	206
B-9	20	162

上記の表-2から電解液中に適度(0.01-20vol%)のシメチルピリジンを添加することは電池のサイクル寿命に好影響を与えることが分かる。

又、シメチルピリジンの添加量は、0.1-20vol%が望ましく、更に、1.0-5.0vol%のときに最もサイクル寿命が長いことが明らかである。

〔作製例3〕

電解液として、 $\text{LiPF}_6$ が1mol/lとなるように溶解して作製したブチレンカーボネートと、2メチル-テトラヒドロフランとの等体積混合溶媒を用い、この溶媒にチオ尿素を0vol%から20vol%

く、更に、1.0-5.0vol%のときに最もサイクル寿命が長いことが明らかである。

〔作製例4〕

電解液として、 $\text{LiAsF}_6$ が1mol/lとなるように溶解して作製した4メチル-1,3シオキサランと、ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒を用い、この溶媒にパラ-アンスアルデヒドを0vol%から20vol%まで添加した電解液を用いてD-1～D-9の電池を作製した。

表-4にこれら電池についての添加剤の濃度と充放電サイクル特性との関係を示す。尚、ここでの充放電のプロセスも前述の作製例1と同様に設定した。

<表-4>

以下空白

電池番号	チオ尿素濃度vol%	サイクル寿命
D-1	0	101
D-2	0.01	163
D-3	0.1	213
D-4	0.5	276
D-5	1.0	336
D-6	3.0	343
D-7	5.0	291
D-8	10	253
D-9	20	230

上記の表-4から電解液中に適度(0.01-20vol%)のアニスアルデヒドを添加することは電池のサイクル寿命に好影響を与えることが分かる。

又、アニスアルデヒドの添加量は、0.1-20vol%が望ましく、更に、1.0-5.0vol%のときに最もサイクル寿命が長いことが明らかである。

ところで上記作製例2において、ビリジンの誘導体としてジメチルビリジンを例示したが、これに限定されるわけではなく、トリメチルビリジン、メチルビリジン、エチルビリジン、ジエチルビリジン、メチルエチルビリジン、ジメチル-エ

ト、2-メチル-テトラヒドロフラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジメトキシエタンを例示し、又電解質として $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ を例示したが、これらに限定されるものではない。

即ち、上記溶媒の他に、1,3-ジオキサラン、2-メチル-1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、スルフォラン、3-メチル-スルフォラン、ジメチルスルフォキシド、ビニレンカーボネート、ジエトキシエタン、オルトギ酸メチル等の溶媒が使用可能である。又、上記電解質の他に、



等が使用可能である。

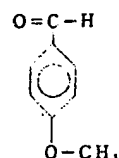
又、更に、第1図には本発明の1実施例として扁平型電池を例示しているが、角型電池や、円筒型電池にも応用できることは言うまでもない。

#### (ト) 発明の効果

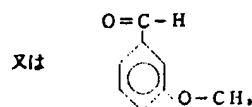
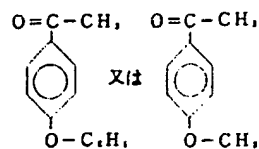
本発明は以上の説明の如く、電解液にビリジン、及びジメチルビリジン等の一般式

チルビリジン等のビリジン誘導体でも同様の効果がある。

又、上記作製例4においてパラ-アニスアルデヒド

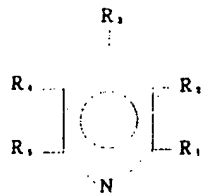


を例示したが、この他に、

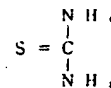


等でも有効である。

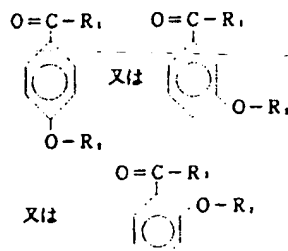
更に、上記各作製例において、電解液溶媒としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネー



で表されるビリジン誘導体、或るいはチオ尿素、



或るいはアニスアルデヒド等の一般式



で表される添加剤を添加することにより、電池の充放電サイクル特性が著しく向上する。

この理由はリチウムの電析時に、これら添加物

が取り込まれ、リチウム局の表面形態に影響を与え、充放電効率が向上し、又、電解液溶媒や、溶質とリチウムとの反応性を緩和するためであると考えられる。

以上のように本発明によれば、充放電サイクル寿命が極めて長い電池を得ることが可能となり、工業的価値の極めて高い電池が得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

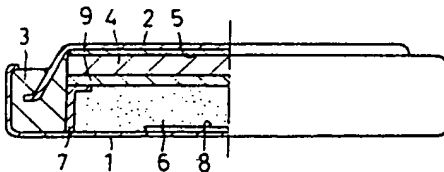
第1図は本発明電池の半断面図、第2図～第5図は夫々種々の添加剤の添加量と充放電サイクル特性との関係を示す図である。

- (1)・・・正極部、
- (2)・・・負極部、
- (3)・・・絶縁パッキング、
- (4)・・・負極、
- (6)・・・正極、
- (9)・・・セパレータ。

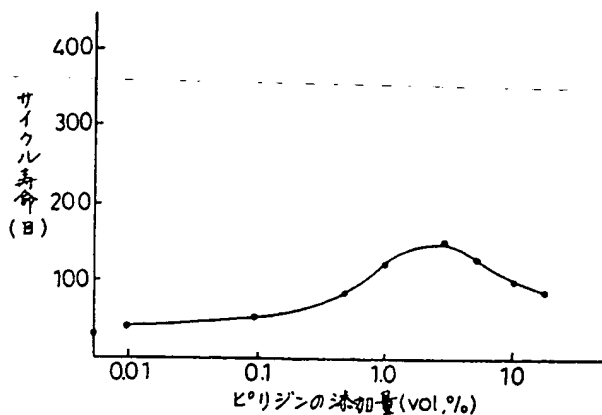
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣 (外2名)

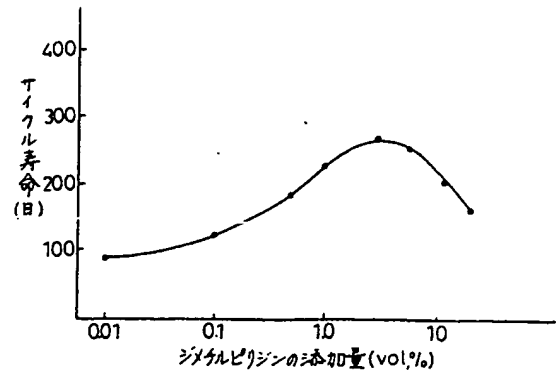
第1図



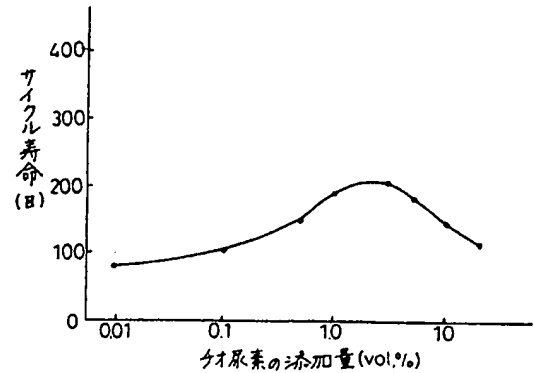
第2図



第3図



第4図



第5図

